

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012560964 **Image available**

WPI Acc No: 1999-367070/*199931*

XRAM Acc No: C99-108345

XRPX Acc No: N99-274703

Novel (thio)epoxy compound - are used for manufacturing plastic lens with high refractive index

Patent Assignee: MITSUI PETROCHEM IND CO LTD (MITC)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11140070	A	19990525	JP 97334533	A	19971204	199931 B

Priority Applications (No Type Date): JP 97238560 A 19970903

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 11140070	A		18	C07D-303/34	

Abstract (Basic): JP 11140070 A

A tetra- or more functional epoxy compound represented by following formulae (R1)(R2)-CH-S-CH(R3)(R4) (I) or -CH2(CH2SA)SCH2CH2SA, -C(CH2SCH2CH2SA)HSA is claimed. In formulae, R1,R2,R3 and R4 = H, -CH2SA, -CH2SCH2CH2SA, provided that they have at least 4 or more SA gps., A's = H or (thio)epoxy gp. shown by formulae (III) or (IV), provided that at least one of them being the (thio)epoxy gp.; X = O or S; or A's are of the same meaning as defined above; and n = 0 to 3.

ADVANTAGE - According to the present invention, a plastic lens having high refractive index, high Abbe number and high thermal resistance.

Dwg.0/7

Title Terms: NOVEL; THIO; EPOXY; COMPOUND; MANUFACTURE; PLASTIC; LENS; HIGH ; REFRACT; INDEX

Derwent Class: A41; A89; E13; P81

International Patent Class (Main): C07D-303/34

International Patent Class (Additional): C07D-331/02; C07D-409/12;

C08G-059/02; C08G-075/06; G02B-001/04

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A01-E; A01-E07; A05-A01E; A05-J05; A12-L02A;

E07-A03B

Chemical Fragment Codes (M3):

01 F012 F019 F100 F199 F200 F299 H5 H598 H599 H9 M280 M311 M312 M313 M314 M315 M321 M322 M323 M332 M342 M343 M344 M373 M383 M392 M393 M413 M510 M523 M530 M540 M710 M903 M904 Q110 Q622 Q623 9931-JIJ01-N 00012 00013

02 F012 F019 F200 F299 H5 H598 H599 H9 M210 M211 M214 M231 M232 M271 M281 M311 M312 M314 M321 M322 M323 M332 M342 M343 M344 M373 M383 M391 M392 M393 M413 M510 M521 M522 M523 M530 M540 M710 M903 M904 Q110 Q622 Q623 9931-JIJ02-N 00012 00013

03 F012 F019 F100 F199 F200 F299 H5 H598 H599 H9 M280 M311 M313 M322 M323 M332 M342 M343 M373 M383 M392 M393 M413 M510 M523 M530 M540 M710 M903 M904 Q110 Q622 Q623 9931-JIJ03-N 00012 00013

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; H0022 H0011; G1570-R G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D69 D73 D83 F47 7A; G2017-R D01 F04 D11 D10 D50 D86 D88 D90 D92 D93 F00 ; P0464-R D01 D22 D42 F47; H0282

002 018; G2017-R D01 F04 D11 D10 D50 D90 F00; R00798 G1570 G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D69 D73 D83 F47 C1 7A; H0022 H0011; P0464-R D01 D22 D42 F47; L9999 L2528 L2506; L9999 L2200

003 018; ND01; ND04; B9999 B4444 B4240; Q9999 Q8286-R Q8264; B9999

Dialog Search

B4682 B4568

<02>

001 018; G1581 G1558 D01 F47 D11 D10 D23 D22 D31 D73 D42 D50 D89 D91
D93 F00 F04; H0000; H0011-R; P0055; P0964-R F34 D01; H0282

002 018; G2006-R D01 F00 D11 D10 D23 D22 D31 D32 D33 D34 D73 D43 D50
D89 D91 D92 D93 D94 D95 F04; H0000; H0011-R; P0055; P1467-R F00 D01
; H0282

003 018; ND01; ND04; B9999 B4444 B4240; Q9999 Q8286-R Q8264; B9999
B4682 B4568

Ring Index Numbers: ; 00012; 00013; 00012; 00013; 00012; 00013

Generic Compound Numbers: 9931-JIJ01-N; 9931-JIJ02-N; 9931-JIJ03-N

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-140070

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51) IntCl.⁶

識別記号

F I

C 0 7 D 303/34

C 0 7 D 303/34

331/02

331/02

409/12

3 0 3

409/12

3 0 3

C 0 8 G 59/02

C 0 8 G 59/02

75/06

75/06

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-334533

(22) 出願日

平成9年(1997)12月4日

(31) 優先権主張番号

特願平9-238560

(32) 優先日

平9(1997)9月3日

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 岡崎 光樹

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学株式会社内

(72) 発明者 森尻 博之

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学株式会社内

(72) 発明者 龍 昭憲

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 若林 忠 (外4名)

最終頁に続く

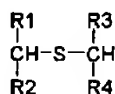
(54) 【発明の名称】 新規な(チオ)エポキシ化合物

(57) 【要約】

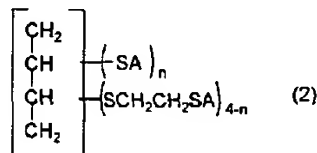
【解決手段】 下記式(1)又は(2)

【課題】 高屈折率、高アッペ数、高耐熱性のプラスチックレンズを提供する。

【化1】

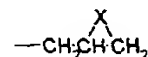


(1)

【式(1)中、R1、R2、R3、R4は、H、 $-\text{CH}_2\text{S}$ 、 $-\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SA}$ 、

【化3】

【化2】



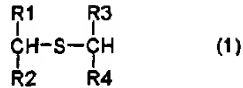
(XはO又はSを表す。)で表される(チオ)エポキシ基であって、少なくとも1つが前記式で表される(チオ)エポキシ基である]で表される4官能以上の(チオ)エポキシ化合物を含む樹脂組成物から得られるプラスチックレンズ。

から選ばれ、それぞれ同一でも異なっても良いが、少なくとも4つ以上のSA基を有する。Aは各々独立にH又は下記式

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)

【化1】



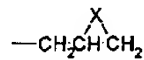
〔式中、R1、R2、R3、R4は、H、 $-\text{CH}_2\text{SA}$ 、 $-\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SA}$ 、

【化2】



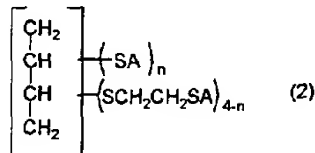
から選ばれ、それぞれ同一でも異なっても良いが、少なくとも4つ以上のSA基を有し、Aは各々独立にH又は下記式

【化3】



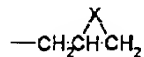
(XはO又はSを表す。)で表される(チオ)エポキシ基であって、少なくとも1つが前記式で表される(チオ)エポキシ基である〕で表される4官能以上の(チオ)エポキシ化合物又は下記式(2)

【化4】



〔式中、Aは各々独立にH又は下記式

【化5】



(XはO又はSを表す。)で表される(チオ)エポキシ基であって、少なくとも1つが前記式で表される(チオ)エポキシ基である。nは0~3の整数を表す。〕で表される4官能以上の(チオ)エポキシ化合物。

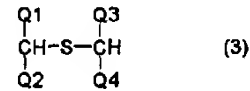
【請求項2】 前記式(1)で表される請求項1の(チオ)エポキシ化合物。

【請求項3】 前記(チオ)エポキシ化合物が、4、8又は5、7、又は4、7-ビス(4、5-エポキシ-2-チアペンチル)-1、11-ビス(3、4-エポキシ-1-チアブチル)-3、6、9-トリチアウンデカンであることを特徴とする請求項2に記載の(チオ)エポキシ化合物。

【請求項4】 前記(チオ)エポキシ化合物が、4、8又は5、7、又は4、7-ビス(4、5-エビチオ-2-チアペンチル)-1、11-ビス(3、4-エビチオ-1-チアブチル)-3、6、9-トリチアウンデカンであることを特徴とする請求項2に記載の(チオ)エポキシ化合物。

【請求項5】 下記式(3)

【化6】



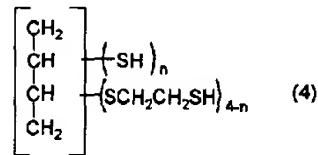
〔式中、Q1、Q2、Q3、Q4は、H、 $-\text{CH}_2\text{SH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 、

【化7】



から選ばれ、それぞれ同一でも異なっても良い。〕又は下記式(4)

【化8】



(式中、nは0~3の整数を表す。)で表される4官能以上のポリチオールに、塩基の存在下、エビハロヒドリンを反応させる、或いは更にチオ尿素またはチオシアン酸塩を反応させることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の(チオ)エポキシ化合物の製造方法。

【請求項6】 請求項1~4のいずれか1項に記載の(チオ)エポキシ化合物を主として含む(チオ)エポキシ樹脂組成物。

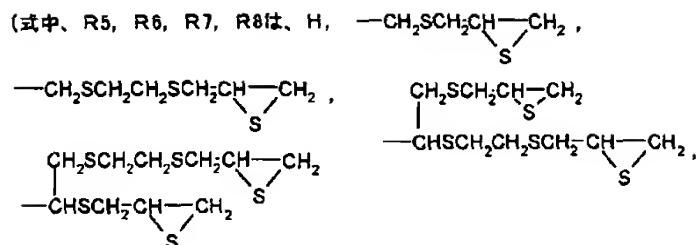
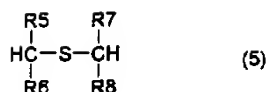
【請求項7】 請求項6記載の(チオ)エポキシ樹脂組成物を、重合して得られるポリエーテルまたはポリスルフィド系透明樹脂。

【請求項8】 請求項6記載の(チオ)エポキシ樹脂組成物を、重合して得られるプラスチックレンズ。

【請求項9】 請求項6記載の(チオ)エポキシ樹脂組成物を、鋳型内に注入し、次いで重合を行うプラスチックレンズの注型重合法。

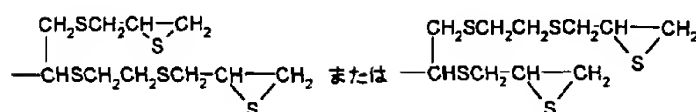
【請求項10】 下記一般式(5)

【化9】



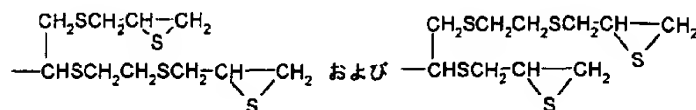
から選択されるが、R5～R8のいずれか1個がHの場合、いずれか1個は

【化10】



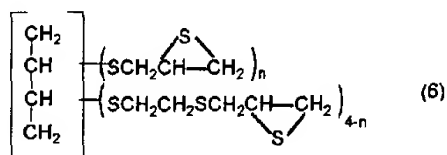
を表し、R5～R8のいずれか2個がHの場合、他の2個は

【化11】



から選択され、R5～R8の3個以上がHとなることはない。)または下記一般式(6)

【化12】



(式中、nは0～3の整数を表す。)で表される4官能以上の新規なエビスルフィド化合物。

【請求項11】 少なくとも1種の請求項10記載の4官能以上のエビスルフィド化合物を含む透明樹脂用組成物。

【請求項12】 少なくとも1種の請求項10記載の4官能以上のエビスルフィド化合物、または請求項11記載の組成物を鋳型内に注入し、次いで重合を行うエビスルフィド系透明樹脂の注型重合方法。

【請求項13】 請求項12記載の重合方法によって得られたプラスチックレンズ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高い透明性等が要求される光学材料等の分野に好適に使用される新規な(チオ)エポキシ化合物に関する。また本発明は、この化合物を含む(チオ)エポキシ樹脂組成物、該組成物か

ら得られるプラスチックレンズに関する。

【0002】

【従来の技術】代表的な光学材料であるプラスチックレンズに、従来より要求され続けている性能は、さらに薄く、軽く、透明性、耐久性に優れることである。

【0003】これらの要求に応えるためには、プラスチックレンズ用樹脂自身のさらなる高性能化を行わなければならない。即ち、高屈折率化、低比重化、高アッペ数化、高耐熱性化を行わなければならない。

【0004】低比重化、高耐熱性化については、現在の高屈折率プラスチックレンズでも高いレベルで実現されてきている。

【0005】ところが屈折率とアッペ数については、屈折率が上昇するとアッペ数は低くなる相反する物性である為、両方同時に性能を向上させる事はかなり困難で、改良し難い性能であった。そこで、アッペ数の低下を抑えながら出来るだけ屈折率を高くする検討が盛んに行われていた。

【0006】これらの検討の中で最も代表的な提案は、特開平9-110979号公報及び特開平9-71580号公報で、特定のエビスルフィド化合物を使用する方法である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】この方法によれば、比較的高いアッペ数を有しながら極めて高い屈折率が実現できる。ところがこの方法によって得られた樹脂は、耐

熱性が最低でも80℃以上要求される用途には耐熱性が不十分で、上記樹脂で作製した眼鏡レンズを、例えば晴天時に車中など放置するような、高温下で使用した場合、クラックが入り易かったり、レンズ自身が変形し易いといった問題点があった。

【0008】

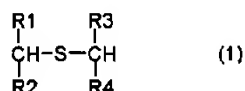
【課題を解決するための手段】樹脂の耐熱性が、少なくとも80℃以上であれば、前記したようなクラック及びレンズ自身の変形といった耐熱性の問題はかなり軽減される。

【0009】このような状況に鑑み、鋭意検討を行った結果、下記式(1)又は(2)で表される、特定構造の4官能以上のポリチオールから合成される(チオ)エポキシ化合物を含む樹脂組成物を用いれば、上記の問題点は解決され、高屈折率、高アッペ数で、少なくとも80℃以上の高耐熱性を有するプラスチックレンズが得られることを見出し、本発明に到達した。

【0010】すなわち本発明は、下記式(1)又は(2)で表される(チオ)エポキシ化合物に関する。

【0011】

【化13】



〔式中、R1、R2、R3、R4は、H、 $-\text{CH}_2\text{SA}$ 、 $-\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SA}$ 、

【0012】

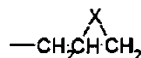
【化14】



【0013】から選ばれ、それぞれ同一でも異なっているが、少なくとも4つ以上のSA基を有し、Aは各々独立にH又は下記式

【0014】

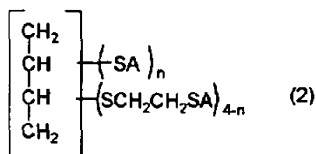
【化15】



(XはO又はSを表す。)で表される(チオ)エポキシ基であって、少なくとも1つが前記式で表される(チオ)エポキシ基である]

【0015】

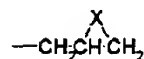
【化16】



【0016】〔式中、Aは各々独立にH又は下記式

【0017】

【化17】

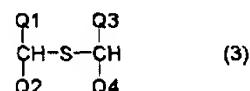


(XはO又はSを表す。)で表される(チオ)エポキシ基であって、少なくとも1つが前記式で表される(チオ)エポキシ基である。nは0～3の整数を表す。]

【0018】また本発明は、下記式(3)又は式(4)の4官能以上のポリチオールに、塩基の存在下、エピハロヒドリンを反応させる、或いは更にチオ尿素又はチオシアン酸塩を反応させることを特徴とする前記式(1)又は(2)の(チオ)エポキシ化合物の製造方法に関する。

【0019】

【化18】



〔式中、Q1、Q2、Q3、Q4は、H、 $-\text{CH}_2\text{SH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 、

【0020】

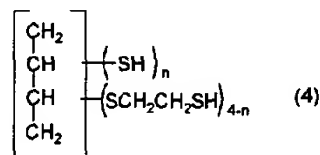
【化19】



から選ばれ、それぞれ同一でも異なっているが、

【0021】

【化20】



(nは0～3の整数を表す。)

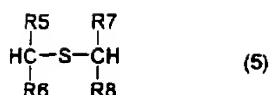
【0022】更に本発明は、前記式(1)又は(2)で表される(チオ)エポキシ化合物を主として含む(チオ)エポキシ樹脂組成物、それらを重合して得られる透明樹脂並びにプラスチックレンズ、プラスチックレンズの注型重合法である。

【0023】尚、上記の(チオ)エポキシ化合物、(チオ)エポキシ樹脂組成物、それらを重合して得られるポリエーテルまたはポリスルフィド系透明樹脂、並びにプラスチックレンズは、現在まで知られていない。

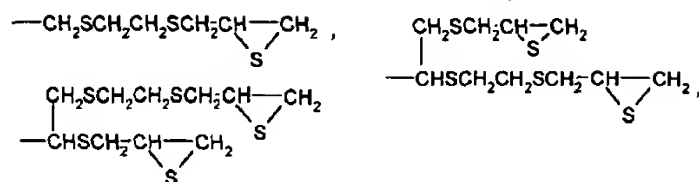
【0024】また、本発明は、下記一般式(5)

【0025】

【化21】



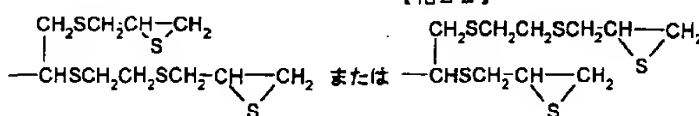
(式中、R5, R6, R7, R8は、H, $-\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$,



から選択されるが、R5~R8のいずれか1個がHの場合、いずれか1個は

【0026】

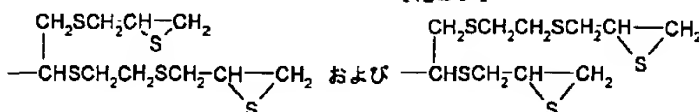
【化22】



を表し、R5~R8のいずれか2個がHの場合、他の2個は

【0027】

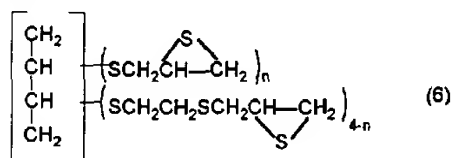
【化23】



から選択され、R5~R8の3個以上がHとなることはない。) または下記一般式(6)

【0028】

【化24】



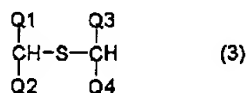
(式中、nは0~3の整数を表す。) で表される4官能以上の新規なエビスルフィド化合物に関する。

【0029】

【発明の実施の形態】本発明に係る(チオ)エポキシ化合物は、通常以下の方法で合成される。特開平7-252297号公報の方法等によって合成される下記式(3)

【0030】

【化25】



[式中、Q1, Q2, Q3, Q4は、H, $-\text{CH}_2\text{SH}$, $-\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$,

【0031】

【化26】

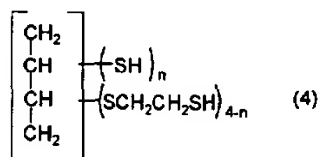


から選ばれ、それぞれ同一でも異なっても良い。]

又は下記式(4)

【0032】

【化27】



(nは、0~3の整数を表す。) で表される4官能以上のポリチオールを出発原料にして、塩基の存在下、エビハロヒドリンを反応させてエポキシ化合物を合成する。

【0033】次いで、そのエポキシ化合物にチオ尿素またはチオシアン酸塩を反応させてチオエポキシ化合物を合成する。

【0034】本発明に係る組成物とは、式(3)または式(4)で表される4官能以上のポリチオールに、塩基の存在下、エビハロヒドリンを反応させて得られるエポキシ樹脂組成物、並びにそのエポキシ樹脂組成物に、さらにチオ尿素またはチオシアン酸塩を反応させて得られるチオエポキシ樹脂組成物である。

【0035】即ち、これらの(チオ)エポキシ樹脂組成

物とは、原料である4官能以上のポリチオールから合成される4官能以上のエポキシ化合物またはチオエポキシ化合物が、比較第一成分となる組成物である。その他にそれら化合物の2量体、3量体、4量体等のポリエーテルオリゴマー類またはポリスルフィドオリゴマー類、チオエポキシ化反応の中間体であるエポキシ基を有するチオエポキシ樹脂類、エビハロヒドリンが不足した場合に生成するメルカプト基を有する(チオ)エポキシ樹脂類、重合抑制剤等として使用した無機酸類及び有機酸類、溶媒、未反応原料、及びその他の副生物並びに不純物等の有機化合物、無機化合物等も問題にならない範囲で含まれてもよい。

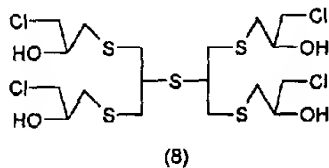
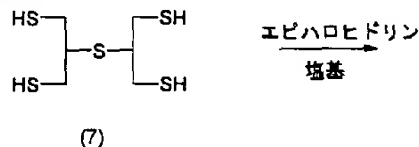
【0036】得られるエポキシ樹脂組成物及びチオエポキシ樹脂組成物に含まれる主生成物の構造を変えたい場合は、原料である4官能以上のポリチオールを変えればよい。

【0037】以下に代表的な一例を挙げて、それについての詳細な説明を行う。

【0038】先ず、例えば、式(7)で表されるポリチオールに、エビクロロヒドリン、エビブromoヒドリン等のエビハロヒドリン類を反応させて式(8)で表されるハロゲン化アルコール類を合成する。

【0039】

【化28】



【0040】エビハロヒドリン類のなかではエビクロロヒドリンが比較的好ましい。

【0041】これらエビハロヒドリン類の使用量は、使用するポリチオール中のメルカプト基に対して、0.5～2当量が好ましく、0.9～1.2であれば更に好ましい。

【0042】この際、反応触媒として、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジエチルアニリン、ピリジン、水酸化ナトリウム、

水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、ナトリウムメチラート、トープトキシカリウム、燐酸一水素二ナトリウム、酢酸ナトリウム等の有機・無機塩基類を加えた方が好ましい結果を与える場合が多い。これら塩基の中では、無機塩基類の方が比較的好ましく、無機塩基類のなかでは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、水酸化カルシウムが好ましい。

【0043】これら塩基の添加量は、使用するポリチオールに対して0.1～10wt%が好ましく、0.3～5wt%であればさらに好ましい。

【0044】反応温度は-20～50℃が好ましく、0～15℃であれば更に好ましい。

【0045】反応溶媒は、使用してもしなくてもよいが、使用する場合はトルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン等の芳香族系溶媒類、ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン等の脂肪族系溶媒類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、メトキシエタノール、エチレングリコール、グリセリン等のアルコール類、水等が好ましく用いられる。

【0046】これらは単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

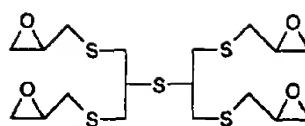
【0047】水と芳香族系溶媒類、または水と脂肪族系溶媒類等の二層分離型混合溶媒系を用いる場合は、相間移動触媒として、アルコール類、4級アルキルアンモニウム塩、アルキルまたはアリールカルボン酸金属塩、アルキルまたはアリールスルホン酸金属塩、酸性アルキルまたはアリール燐酸エステルとその金属塩等の界面活性剤類を加えた場合、好ましい結果を与える場合が多い。

【0048】これらの界面活性剤類の添加量は、反応マス総重量に対して0.001～20wt%が好ましく、0.1から10wt%であればさらに好ましい。

【0049】引き続き、この反応マスにトリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジエチルアニリン、ピリジン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、ナトリウムメチラート、トープトキシカリウム、燐酸一水素二ナトリウム、酢酸ナトリウム等の有機・無機塩基類を加えて、本発明に係る式(9)のエポキシ化合物を含む組成物を得る。

【0050】

【化29】

式(8) $\xrightarrow{\text{塩基}}$ 

(9)

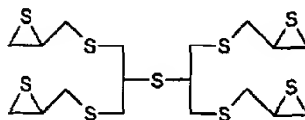
【0051】これら塩基は、単独でも2種以上を併用してもよいが、用いる塩基の種類は有機塩基類よりも無機塩基類の方が比較的好ましく、無機塩基類のなかでは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。

【0052】これらの塩基の使用量は、先に使用したエビハロヒドリン類に対して、1～10当量が好ましく、2～5当量であれば更に好ましい。

【0053】通常は、このような2段法によって本発明に係る式(9)で表されるエポキシ化合物を含む組成物が合成されるが、式(7)で表されるポリチオールに、後で加えられるエビハロヒドリン類に対して当量以上の有機・無機塩基類を加え、次いでエビハロヒドリン類を加える1段法でも合成可能である。

【0054】しかしながら、2段法よりも更に厳密な条

式(9) $\xrightarrow{\text{チオ尿素又はチオシアン酸塩}}$



(10)

【0057】これらのチオ尿素、又はチオシアン酸塩の使用量は、例えば、式(9)中のエポキシ基に対して当量以上で用いられるが、好ましくは1～5当量、更に好ましくは1～3当量の範囲である。1当量未満では純度が低下し、5当量以上では経済的に不利になる場合がある。

【0058】反応温度はチオ尿素、又はチオシアン酸塩の種類によって大きく異なる為特に限定はできないが、チオ尿素を使用する場合は凡そ10～30℃が好ましく、チオシアン酸塩を使用する場合は凡そ30～60℃が好ましい。

【0059】本発明に係る式(10)で表されるチオエポキシ化合物を含む組成物を合成する場合、通常、式(9)で表されるエポキシ化合物を含む組成物の合成時とはほぼ同様の反応溶媒が使用される。

【0060】例えば、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン等の芳香族系溶媒類、ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン等の脂肪族系溶媒類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、メトキシエタノール、エチレングリコール、グリセリン等のアルコール類等が好ましく用いられる。

【0061】これらは単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

件の探索が必要となったり、純度が低くなる傾向にあるため、あまり好ましくは用いられない。

【0055】本発明に係る式(10)で表されるチオエポキシ化合物を含む組成物は、式(9)で表されるエポキシ化合物を含む組成物にチオ尿素、又はチオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸アンモニウム、チオシアン酸カルシウム、チオシアン酸鉛等のチオシアン酸塩を反応させる事によって得られる。チオシアン酸塩を使用する場合は、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸アンモニウムが比較的に好ましく、チオシアン酸ナトリウムであれば更に好ましい。

【0056】

【化30】

【0062】エポキシ化の場合と異なり、チオエポキシ化の場合は、水は反応速度を遅くさせる傾向にある為、あまり好ましくは用いられない。

【0063】これらの反応溶媒は、例えば、式(8)、(9)、(10)の化合物を含む組成物の合成毎に最適な溶媒を各々使用してもよいが、回収の面からは出来るだけ少ない方が好ましく、同一または単一溶媒であればなお好ましい。

【0064】チオ尿素を使用して本発明に係る式(10)で表されるチオエポキシ化合物を含む組成物を合成する場合は、触媒及び重合抑制剤として、反応系内に無機酸類及び有機酸類を加えた場合、好ましい結果を与える事が多い。

【0065】例えば、硝酸、塩酸、硫酸、発煙硫酸、硼酸、炭酸、リン酸、リン酸二水素ナトリウム、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、酒石酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、乳酸、安息香酸、五酸化燐、無水酢酸、無水クエン酸、無水マレイン酸、無水安息香酸、無水フタル酸、シリカゲル、酸性アルミナ等があげられ、なかでも蟻酸、酢酸、プロピオン酸が好ましく用いられる。これらは単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

【0066】これらの無機酸類及び有機酸類の使用量は、通常は反応液総重量に対して、0.001～10w

t%程度であるが、例えば、これら重合抑制剤をそのまま反応溶媒として使用できる場合もある。

【0067】また、これらの無機酸類及び有機酸類は、本発明に係る式(10)で表されるチオエポキシ化合物を含む組成物を取り出す際の安定性を向上させる目的で、洗浄剤としても用いる事ができ、更には、製品自身の安定性を向上させる目的で、製品の安定剤として用いる事もできる。

【0068】洗浄剤として用いる場合、pH6以下で洗浄を行えば効果が得られ、更にpH3以下で行えばより効果が得られる場合が多い。

【0069】安定剤として用いる場合、製品総重量に対して、通常0.001~10wt%の範囲で加えられ、好ましくは0.01~1wt%の範囲で加えられる。0.001wt%未満では効果が小さく、10wt%を超えてもよいが効果はそれ以上にあまり大きくならない。

【0070】本発明に係る(チオ)エポキシ化合物は、それらを含む組成物から各々精製して単離することも可能であるが、工業的な観点からは組成物のまま使用するのがコスト的に有利である。

【0071】本発明に係るこれらの(チオ)エポキシ化合物を含む樹脂組成物は、主に得られる樹脂の物性を改良する目的で、樹脂改質剤を問題にならない範囲で必要な物性が得られるまで加えられることができる。

【0072】樹脂改質剤としては、例えば、本発明に係る(チオ)エポキシ樹脂組成物に含まれる以外のチオエポキシ化合物類またはエポキシ化合物類、メルカプト化合物、メルカプトカルボン酸類、前記の重合抑制剤としても使用できるカルボン酸及びカルボン酸無水物類、アミノ酸類及びメルカプトアミン類、アミン類、オレフィン類及び(メタ)アクリレート類等が挙げらる。

【0073】具体的には、例えば、ビス(2,3-エピチオプロピル)スルフィド、1,2-ビス(3,4-エピチオ-1-チアブチル)エタン、1,2-ビス(6,7-エピチオ-1,4-ジチアヘプチル)-3-(3,4-エピチオ-1-チアブチル)プロパン、2,5-ビス(4,5-エピチオ-2-チアベンチル)-1,4-ジチアン等の本発明に係る組成物に含まれないチオエポキシ樹脂類、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1,2-ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等の本発明に係る組成物に含まれないエポキシ樹脂類、エタンジチオール、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール、1,2,3-トリメルカプトプロパン、1,4-ジチアン-2,5-ジメルカプトメチル、2,3-ビス(3-メルカプトエチルチオ)-1-プロパンチオール、ペンタエリスリトールテトラキス

(2-メルカプトチオグリコレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、4,8-ビス(メルカプトメチル)-3,6,9-トリチア-1,11-ウンデカンジチオール等のメルカプト化合物、チオグリコール酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオ乳酸、チオリンゴ酸、チオサリチル酸等のメルカプトカルボン酸類、チオジグリコール酸、チオジプロピオン酸、ジチオジプロピオン酸、フタル酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等のカルボン酸及びカルボン酸無水物、アスパラギン酸、アラニン、 β -アラニン、グリシン、タウリン、システイン、システアミン、アミノ安息香酸等のアミノ酸類及びメルカプトアミン類、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(アミノメチル)ノルボルナン、キシリレンジアミン、メタフェニレンジアミン等のアミン類、メタクリル酸メチル、スチレン、エチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ビス(メタクリロイルメチル)ノルボルネン、ビス(アクリロイルエトキシエチル)ビスフェノールF、ビス(メタクリロイルエトキシエチル)ビスフェノールA、ビス(アクリロイルエトキシエチル)ビスフェノールA、グリセリンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリス(アクリレート)、トリメチロールプロパントリス(メタクリレート)、ペンタエリスリトールトリス(アクリレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(アクリレート)、ジメタクリル酸-1,4-ジチアン-2,5-ビス(メルカプトメチル)等のオレフィン類及び(メタ)アクリレート類等が挙げられるが、これら列記化合物のみに樹脂改質剤が限定されるものではない。

【0074】尚、これらの樹脂改質剤は、問題が無ければ、あらかじめ反応系内又は取り出し工程内で加えておいてもよい。

【0075】また、重合作業時の配合等に代表されるように、本発明に係る(チオ)エポキシ樹脂組成物を製品として取り出した後、あらためて加えてもよい。

【0076】又、これらの樹脂改質剤は、単独でも、2種以上を用いてもよい。

【0077】本発明に係るプラスチックレンズは、通常、本発明に係る(チオ)エポキシ樹脂組成物を含む重合性組成物を、必要に応じ減圧攪拌等の適当方法で脱泡を行った後、金属又はガラスと樹脂またはテープ等からなる成型モールド内に脱泡液を注入し、次いで加熱重合を行う事によって得られる。

【0078】一般的なエポキシ樹脂の成型に用いられている反応射出成型法によってもできなくもないが、得られた成型物に光学的な歪みが入りやすい傾向にある為、

厳密な光学的均一性が要求されるプラスチックレンズの製造方法としては、あまり用いられない。

【0079】注型重合を行う際、重合時間の短縮及び重合温度の低下等を目的として、硬化触媒が好ましく用いられる。

【0080】硬化触媒としては、アミン類、ホスフィン類、ルイス酸類、ラジカル重合触媒類、カチオン重合触媒類等が通常用いられる。

【0081】例えば、エチルアミン、2-アミノエタノール、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ジブチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエチレンジアミン、N, N-ジエチルアミノエタノール、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルモルホリン、ピペリジン、ピリジン、 β -ピコリン、2-メチルイミダゾール、ジシアンジアミド、コハク酸ヒドラジド、ジアミノマレオニトリル、ジアリルメラニン、アニリン・フェニルホスホン酸塩、エチレンジアミン・フェニルリン酸塩、四フッ化ホウ素・モノエチルアミン塩、三フッ化ホウ素・モノエチルアミン錯体、五フッ化ホウ素・イソプロピルアミン錯体、五フッ化砒素・ラウリルアミン錯体、五フッ化アンチモン・ベンジルアミン錯体等のアミン類、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリベンジルホスフィン、トリフェニルホスフィン、1, 2-ビス(ジメチルホスフィノ)エタン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン等のホスフィン類、ジメチル錫ジクロライド、ジブチル錫ジクロライド、テトラクロロ錫、ジブチル錫ジラウレート、ステアリン酸錫、ジブチル錫ジオキサイド、塩化亜鉛、アセチルアセトン亜鉛、フッ化アルミ、塩化アルミ、トリフェニルアルミ、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラクロロチタン、酢酸カルシウム等のルイス酸、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、 α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 n -ブチル-4, 4'-ビス(α -ブチルパーオキシ)バレレート、 α -ブチルパーオキシベンゾエート等のラジカル重合触媒、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロリン酸、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモン、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロリン酸、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロリン酸、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロリン酸等のカチオン重合触媒等が挙げられるが、これら列記化合物のみに限定されるものではない。

【0082】これらは、(チオ)エポキシ樹脂組成物の種類、成型物の形状によって適宜選択され使用される。また、これらは、単独でも、2種以上を併用してもよ

い。

【0083】硬化触媒を加える場合の添加量は、(チオ)エポキシ樹脂組成物の種類、成型物の形状によっても異なるが、通常、本発明に係る(チオ)エポキシ樹脂組成物を含む重合性組成物の総重量に対して0.001~10wt%の範囲で用いられ、好ましくは0.01~5wt%の範囲で用いられる。

【0084】0.001%未満では効果が小さく、10wt%を超えてもできるが、例えば、ポットライフが短くなったり、透明性、光学物性、又は耐候性等が低下してくるといった不都合を生じてくる場合がある。

【0085】硬化触媒の他に、目的に応じて問題の無い範囲で、内部離型剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、油溶染料、充填剤等の公知の各種添加剤等を加えてもよい。

【0086】成型モールドに注入された本発明に係る(チオ)エポキシ樹脂組成物を含む重合性組成物の加熱重合条件は、樹脂組成物、樹脂改質剤、及び硬化触媒の種類、成型物の形状等によって大きく条件が異なるため限定できないが、凡そ、-50~200℃の温度で1~100時間かけて行われる。

【0087】場合によっては、10℃から150℃の温度範囲で徐々に昇温し、4~80時間で重合させれば、好ましい結果を与える事がある。

【0088】得られたプラスチックレンズは、必要に応じてアニール処理を行ってもよい。

【0089】同様に、必要に応じ反射防止、高硬度付与、耐薬品性向上、防曇性付与、或いはファッション性付与を行う為に、表面研磨、帯電防止、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理、調光処理等の物理的あるいは化学的処理を施す事ができる。

【0090】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明する。

【0091】レンズ性能試験は以下の方法によって評価した。

屈折率、アッペ数；ブルフリット屈折計を用い、20℃で測定した。

比重；アルキメデス法により測定した。

耐熱性；TMAによって測定した。

【0092】実施例1(エポキシ樹脂組成物の合成)
反応フラスコに、純度83wt%の4, 8(又は5, 7, 又は4, 7)-ビス(メルカプトメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン-1, 11-ジチオール367部、49%苛性ソーダ3部、メタノール300mlを仕込み、滴下ロートからエピクロルヒドリン370部(4.0モル)を内温を5~10℃に保ち良く攪拌しながら3時間で滴下し、10℃で1時間熟成した。

【0093】次いで、同様に内温を5~10℃に保ちながら、49wt%苛性ソーダ1000部(12.2モ

ル)を3時間で滴下し、トルエンを500ml加えて5～10℃で20時間熟成した。

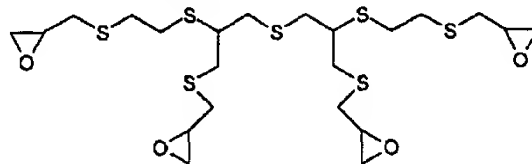
【0094】反応終了後、さらにトルエンを500ml追加して水洗を3回行い、得られた有機層を硫酸マグネシウムで脱水し、濾過して得られた濾液を脱溶媒した。

【0095】最後に残った残渣を濾過して4, 8(又は5, 7、又は4, 7)-ビス(4, 5-エポキシ-2-チアベンチル)-1, 11-ビス(3, 4-エポキシ-

1-チアブチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン(以下EPUDと略す。各化合物(EPUD-1、EPUD-2、EPUD-3)の構造式を下記に示す)を83wt%含むエポキシ樹脂組成物を580部(粗収率=98%)得た。

【0096】

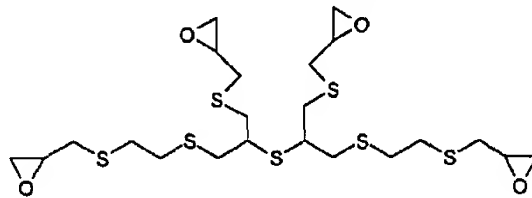
【化31】



EPUD-1

【0097】

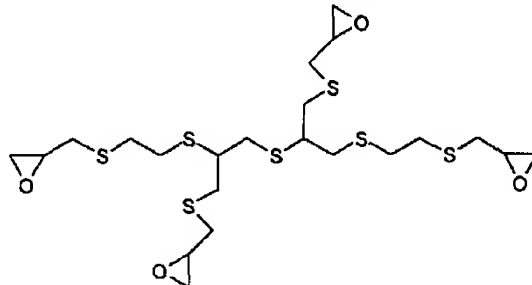
【化32】



EPUD-2

【0098】

【化33】



EPUD-3

【0099】この組成物の元素分析結果は以下の通りである。

【0100】

【表1】

	実測値
C	44.9
H	6.6
S	37.8

【0101】尚、EPUDの同定は、得られたエポキシ樹脂組成物の一部を、逆相カラムクロマトグラフィーにて純度95wt%まで精製してたもので行った。同定分析結果を以下に示す。

【0102】

【表2】(元素分析結果)

	実測値	計算値
C	44.6	44.7
H	6.4	6.5
S	37.9	38.0

【0103】又、得られたEPUDのマススペクトル、IR、¹H-NMR及び¹³C-NMRの結果をそれぞれ図1～4に示す。

【0104】実施例2(チオエポキシ樹脂組成物の合成)

反応フラスコに、実施例1で得られた純度83wt%のエポキシ樹脂組成物300部、チオ尿素180部(3.94モル)、酢酸3部、トルエン750ml、メタノー

ル750mlを仕込んで、20℃で60時間反応させた。

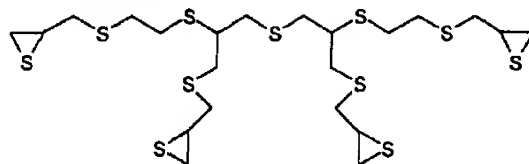
【0105】反応終了後、トルエン750mlと食塩を加えて水洗し、次に1%硫酸水で洗浄後、更に水洗を繰り返した。得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、濾過して得られた濾液を、シリカゲル150部を充填したシリカゲル充填塔を通過させた後、充填塔をトルエンで洗浄した。

【0106】最後に、この通過液と洗浄液を合わせて脱溶媒し、残った残渣を濾過して4, 8 (又は5, 7、又

は4, 7) -ビス(4, 5-エピチオ-2-チアベンチル)-1, 11-ビス(3, 4-エピチオ-1-チアブチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン (以下ETUDと略す。各化合物(ETUD-1、ETUD-2、ETUD-3)の構造式を下記に示す)を72wt%含むチオエポキシ樹脂組成物を210部(粗収率=63%)得た。

【0107】

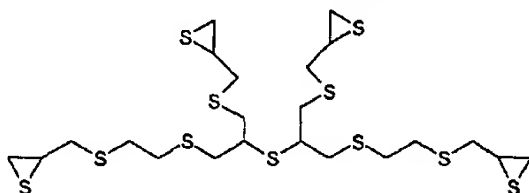
【化34】



ETUD-1

【0108】

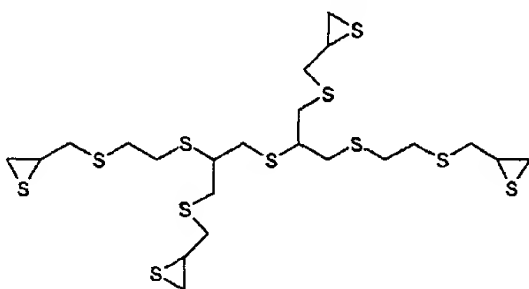
【化35】



ETUD-2

【0109】

【化36】



ETUD-3

【0110】この組成物の元素分析結果は以下の通りである。

【0111】

【表3】

	実測値
C	40.4
H	5.8
S	53.4

【0112】尚、ETUDの同定は、得られたチオエポキシ樹脂組成物150部を、順相カラムクロマトグラフィーにて純度94wt%まで精製した精製品69部の一

部を使って行った。同定分析結果を以下に示す。

【0113】

【表4】(元素分析結果)

	実測値	計算値
C	40.2	40.3
H	5.7	5.8
S	53.7	53.8

【0114】(MS) ; $m/z = 654 (M^+)$

又、得られたETUDのIR、 1H -NMR及び ^{13}C -NMRの結果をそれぞれ図5~7に示す。

【0115】実施例3

実施例1で得られた純度83%のエポキシ樹脂組成物38部に、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸12部、ジブチル錫ジラウレート0.5部(1wt%)、トリエチレンジアミン0.5部(1wt%)、ジオクチル燐酸1部(2wt%)を加えて溶解し、減圧下で0.3時間混合脱泡した。

【0116】この脱泡液をガラスモールドとテープからなる成型モールドに注入し、室温から120℃まで徐々に昇温し48時間で重合を終了した。

【0117】冷却後、離型して得られたプラスチックレンズは無色透明であった。結果を表5に掲載する。

【0118】実施例4

実施例2で得られた純度72%のチオエポキシ樹脂組成物50部に、トリエチルアミン0.05部(1000ppm)を加えて、減圧下で0.5時間混合脱泡した。こ

の脱泡液をガラスモールドとテープからなる成型モールドに注入し、室温から80℃まで徐々に昇温し72時間で重合を終了した。

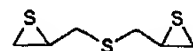
【0119】冷却後、離型して得られたプラスチックレンズは無色透明であった。結果を表5に掲載する。

【0120】比較例1

純度91wt%のビス(2,3-エピチオプロピル)スルフィド(BTPSと略す。下記構造式)50部を実施例4と同様に試験した。結果を表5に示す。

【0121】

【化37】



【0122】

【表5】

	組成物	Nd	vd	比重	Tg (℃)
実施例3	EPUDを83wt%含む エポキシ樹脂組成物 38部 メチルヘキサヒドロ 無水フタル酸 12 部	1.60	46	1.29	100
実施例4	ETUDを72wt%含む チオエポキシ樹脂組 成物 50部	1.70	37	1.40	90
比較例1	BTPSを91wt%含む チオエポキシ樹脂組 成物 50部	1.70	36	1.40	62

【0123】実施例5(化合物の合成)

反応フラスコに、ビス(1,3-ジメルカプト-2-プロピル)スルフィド123部(0.5モル)、イソプロパノール200mlと10wt%NaOH4部を仕込み、滴下ロートからエピクロルヒドリン185部(2.0モル)を内温を40℃に保ち、良く攪拌しながら滴下し、2時間熟成した。

【0124】次いで、同様に内温を40℃に保ちながら、49wt%NaOH163部(2.0モル)を滴下し、3時間熟成した。

【0125】反応終了後、脱溶媒し、残った残渣にクロロホルム400mlと水400mlを加えて混合し、静置後、上層の水層は分液廃棄した。

【0126】下層の有機層を、水200mlで3回洗浄を行った後、脱溶媒して、中間体であるビス(1,3-ジグリシジルチオ-2-プロピル)スルフィドを226部(粗収率=96%)得た。

【0127】引き続きこの中間体に無水酢酸12部、チオ尿素380部(5.0モル)メタノール1000ml、トルエン1000mlを加えて、30℃で3時間反応を行った。

【0128】反応終了後、反応液を濾過し、濾塊をトル

エン500mlで洗浄した。洗浄トルエンを含む濾液に、水700mlを加え混合攪拌し、静置後、下層の水層を棄てた。

【0129】残った有機層を、先ず1wt%硫酸500mlで洗浄し、続いて水500mlで3回洗浄を行った後、脱溶媒し、濾過して、目的物であるビス(1,3-ビス(3,4-エピチオ-1-チアブチル)-2-プロピル)スルフィドを含む組成物179部(粗収率=67%)を得た。この組成物をHPLCにて分析を行ったところ、純度29wt%であった。

【0130】そこで、この組成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製を行い、純度91wt%のビス(1,3-ビス(3,4-エピチオ-1-チアブチル)-2-プロピル)スルフィドを51部(純換収率=17%/ビス(1,3-ジメルカプト-2-プロピル)スルフィド)得た。

【0131】(化合物の同定)上記精製品を用いて、化合物の同定を行った。結果は以下の通りである。

【0132】

【表6】(元素分析)

	実測値	理論値
C	40.2	40.4
H	5.6	5.7
S	53.8	53.9

【0133】(MS)

m/z=534 (M⁺)(IR ν_{max} KBr (cm⁻¹))610~620 cm⁻¹; エビスルフィド

【0134】(重合) 純度91wt%のビス(1, 3-ビス(3, 4-エビチオ-1-チアブチル)-2-プロピル)スルフィド40部(0.11モル)とトリエチルアミン0.1部(2500ppm)を減圧下で0.5時間混合脱泡した。

【0135】この脱泡液を、ガラスモールドと樹脂製のガasketからなる成型モールドに注入し、室温から80℃まで徐々に昇温し20時間で重合を終了した。

【0136】冷却後離型して得られたプラスチックレンズは、無色透明で、光学的に均一で、離型表面も均一であった。その他の結果は、表9に掲載した。

【0137】実施例6

原料のポリチオールを4, 8 (or 4, 7 or 5, 7)-ビス(メルカプトメチル)-3, 6, 9-トリチア-1, 11-ウンデカンジチオールに変更して、実施例5と同様に試験した。

【0138】結果、純度90%のETUDを77部(純換収率=21%/4, 8 (or 4, 7 or 5, 7)-ビス(メルカプトメチル)-3, 6, 9-トリチア-1, 11-ウンデカンジチオール)を得た。

【0139】(化合物の同定) 上記精製品を用いて、化合物の同定を行った。結果は以下の通りである。

【0140】

【表7】(元素分析)

	実測値	理論値
C	40.1	40.3
H	5.8	5.8
S	53.7	53.8

【0141】(MS)

m/z=654 (M⁺)(IR ν_{max} KBr (cm⁻¹))610~620 cm⁻¹; エビスルフィド

【0142】(重合) 純度90%のETUDを用いて実施例5と同様に重合した。

【0143】得られたプラスチックレンズは、実施例5

と同様に無色透明で、光学的に均一で、離型表面も均一であった。その他の結果は、表9に掲載した。

【0144】実施例7

原料のポリチオールを2, 3-ビス(メルカプトエチルチオ)-1, 4-ブタンジチオールに変更して実施例5と同様に試験を行った。

【0145】結果、純度91%の2, 3-ビス(6, 7-エビチオ-4, 7-ジチアヘパチル)-1, 4-ビス(3, 4-エビチオ-1-チアブチル)ブタンを75部(純度換算収率=23%/2, 3-ビス(メルカプトエチルチオ)-1, 4-ブタンジチオール)を得た。

【0146】(化合物の同定) 上記精製品を用いて、化合物の同定を行った。結果は以下の通りである。

【0147】

【表8】(元素分析)

	実測値	理論値
C	40.4	40.4
H	5.7	5.8
S	53.7	53.9

【0148】(MS)

m/z=594 (M⁺)(IR ν_{max} KBr (cm⁻¹))610~620 cm⁻¹; エビスルフィド

【0149】(重合) 純度91%の2, 3-ビス(6, 7-エビチオ-4, 7-ジチアヘパチル)-1, 4-ビス(3, 4-エビチオ-1-チアブチル)ブタンを用いて実施例5と同様に重合した。

【0150】得られたプラスチックレンズは、実施例5と同様に無色透明で、光学的に均一で、離型表面も均一であった。その他の結果は、表9に掲載した。

【0151】実施例8

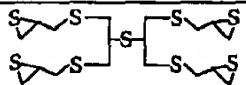
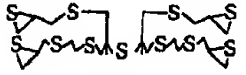
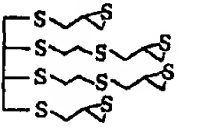
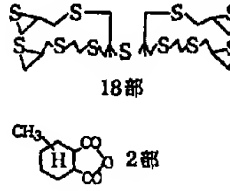
純度90wt%のETUD18部とメチルヘキサヒドロ無水フタル酸2部の組成物20部に、トリブチルアミン0.02部(1000ppm)を加え、減圧下で0.3時間混合脱泡した。

【0152】この脱泡液を、ガラスモールドと樹脂製のガasketからなる成型モールドに注入し、室温から120℃まで徐々に昇温し18時間で重合を終了した。

【0153】冷却後離型して得られたプラスチックレンズは、無色透明で、光学的に均一で、離型表面も均一であった。その他の結果は、表9に掲載した。

【0154】

【表9】

	造式	Nd	νd	比重	Tg
実施例5		1.70	37	1.40	100℃
実施例6		1.70	37	1.40	80℃
実施例7		1.70	37	1.40	90℃
実施例8		1.68	39	1.38	85℃

【0155】実施例9（化合物の合成）

反応フラスコに、ビス（1，3-ジメルカプト-2-プロピル）スルフィド123部（0.5モル）、イソプロパノール200mlと10wt%NaOH4部を仕込み、滴下ロートからエピクロルヒドリン185部（2.0モル）を内温を5～10℃に保ち、良く攪拌しながら滴下し、10℃で2時間熟成した。

【0156】次いで、同様に内温を10℃に保ちながら、49wt%NaOH490部（6.0モル）を滴下し、10～20℃で20時間熟成した。

【0157】反応終了後、脱溶媒し、残った残渣にクロロホルム400mlと水400mlを加えて混合し、静置後、上層の水層は分液廃棄した。

【0158】下層の有機層を、水200mlで3回洗浄を行った後、脱溶媒して、中間体であるビス（1，3-ジグリシジルチオ-2-プロピル）スルフィドを226部（粗収率＝96%）得た。

【0159】引き続きこの中間体に酢酸5部、チオ尿素160部（2.1モル）メタノール1000ml、トルエン1000mlを加えて、20℃で80時間反応を行った。

【0160】反応終了後、反応液を濾過し、濾塊をトルエン500mlで洗浄した。洗浄トルエンを含む濾液に、水700mlを加え混合攪拌し、静置後、下層の水層を棄てた。

【0161】残った有機層を、まず1wt%硫酸500mlで洗浄し、続いて水500mlで3回洗浄を行った後、脱溶媒し、シリカゲル充填塔を通液させて、通過液を濾過して、目的物であるビス（1，3-ビス（3，4-エピチオ-1-チアブチル）-2-プロピル）スルフィドを含む組成物179部（粗収率＝67%）を得た。この組成物をHPLCにて分析を行ったところ、純度9

0wt%であった。

【0162】そこで、この組成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製を行い、純度97wt%のビス（1，3-ビス（3，4-エピチオ-1-チアブチル）-2-プロピル）スルフィドを130部（純換収率＝47%/ビス（1，3-ジメルカプト-2-プロピル）スルフィド）得た。

【0163】（化合物の同定）上記精製品を用いて、化合物の同定を行った。結果は実施例5と同じであった。

【0164】（重合）純度97wt%のビス（1，3-ビス（3，4-エピチオ-1-チアブチル）-2-プロピル）スルフィド40部（0.11モル）とトリエチルアミン0.05部（1300ppm）を減圧下で0.5時間混合脱泡した。

【0165】この脱泡液を、ガラスモールドと樹脂製のガasketからなる成型モールドに注入し、室温から80℃まで徐々に昇温し40時間で重合を終了した。

【0166】冷却後離型して得られたプラスチックレンズは、無色透明で、光学的に均一で、離型表面も均一であった。その他の結果は、表10に掲載した。

【0167】実施例10

実施例2で精製した純度94%のETUDを用いて実施例9と同様に重合した。

【0168】得られたプラスチックレンズは、実施例9と同様に無色透明で、光学的に均一で、離型表面も均一であった。その他の結果は、表10に掲載した。

【0169】実施例11

原料のポリチオールを2，3-ビス（メルカプトエチルチオ）-1，4-ブタンジチオールに変更して実施例9と同様に試験を行った。

【0170】結果、純度97%の2，3-ビス（6，7-エピチオ-4，7-ジチアヘプチル）-1，4-ビス

(3, 4-エピチオ-1-チアブチル)ブタンを120部(純度換算収率=39%/2, 3-ビス(メルカプトエチルチオ)-1, 4-ブタンジチオール)を得た。

【0171】(化合物の同定)上記精製品を用いて、化合物の同定を行った。結果は実施例7と同じであった。

【0172】(重合)純度97%の2, 3-ビス(6, 7-エピチオ-4, 7-ジチアヘプチル)-1, 4-ビス(3, 4-エピチオ-1-チアブチル)ブタンを用いて実施例9と同様に重合した。

【0173】得られたプラスチックレンズは、実施例9と同様に無色透明で、光学的に均一で、離型表面も均一であった。その他の結果は、表10に掲載した。

【0174】実施例12

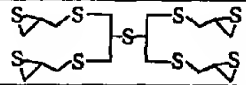
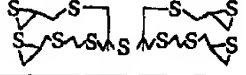
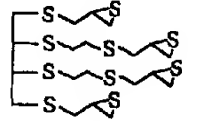
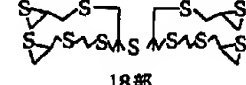
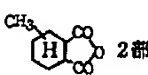
実施例2で精製した純度94wt%のETUD18部とメチルヘキサヒドロ無水フタル酸2部の組成物20部に、トリブチルアミン0.01部(500ppm)を加え、減圧下で0.3時間混合脱泡した。

【0175】この脱泡液を、ガラスモールドと樹脂製のガスケットからなる成型モールドに注入し、室温から120℃まで徐々に昇温し60時間で重合を終了した。

【0176】冷却後離型して得られたプラスチックレンズは、無色透明で、光学的に均一で、離型表面も均一であった。その他の結果は、表10に掲載した。

【0177】

【表10】

	構造式	Nd	ν_d	比重	Tg
実施例9		1.71	37	1.40	140℃
実施例10		1.71	37	1.40	100℃
実施例11		1.71	37	1.40	110℃
実施例12	 <p>18部</p>  <p>2部</p>	1.69	39	1.38	105℃

【0178】

【発明の効果】本発明によれば、高屈折率、高アッペ数、高耐熱性のプラスチックレンズが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたEPUDのマススペクトルチャートである。

【図2】実施例1で得られたEPUDのIRチャートである。

【図3】実施例1で得られたEPUDの¹H-NMRチャートである。

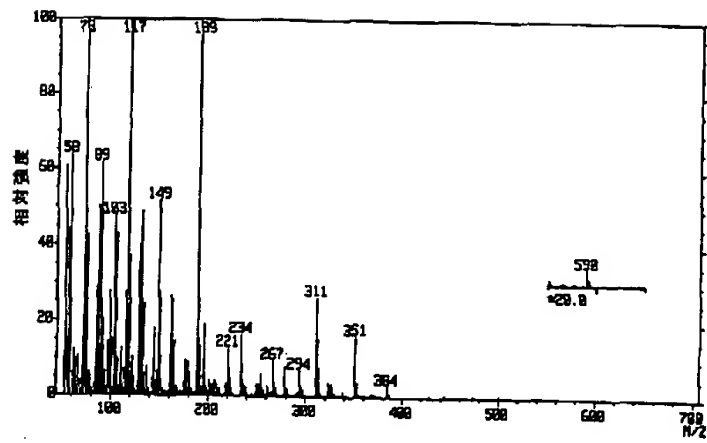
【図4】実施例1で得られたEPUDの¹³C-NMRチャートである。

【図5】実施例2で得られたETUDのIRチャートである。

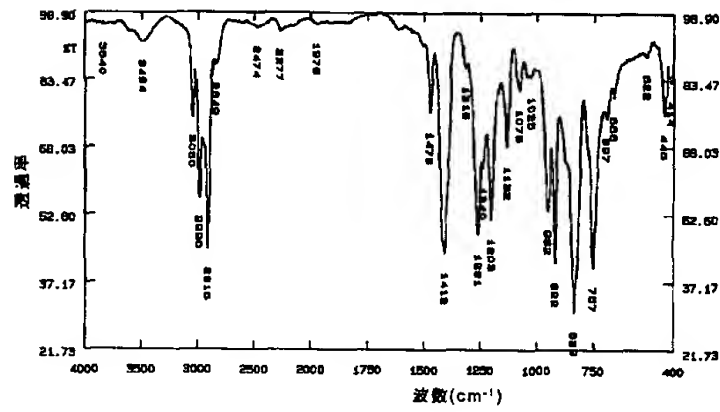
【図6】実施例2で得られたETUDの¹H-NMRチャートである。

【図7】実施例2で得られたETUDの¹³C-NMRチャートである。

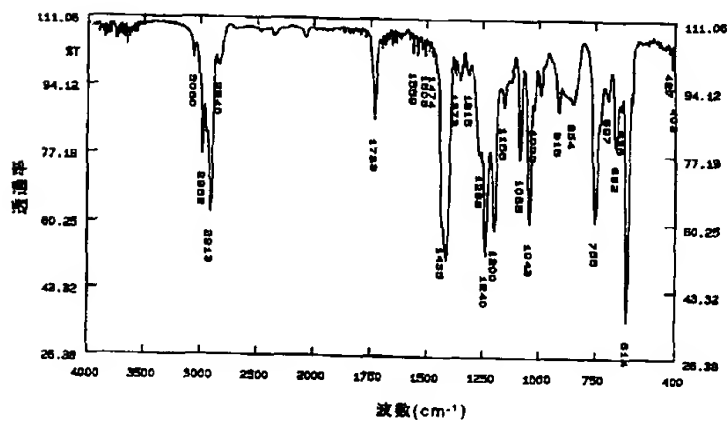
【図1】



【図2】



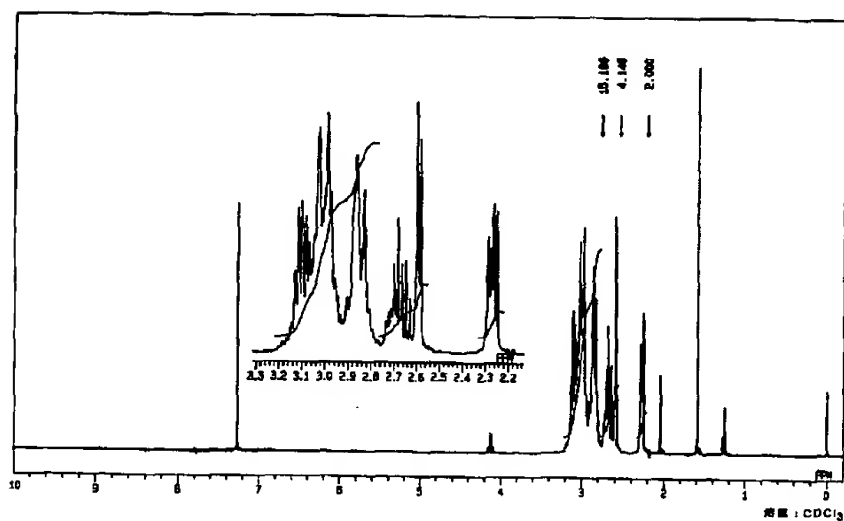
【図5】



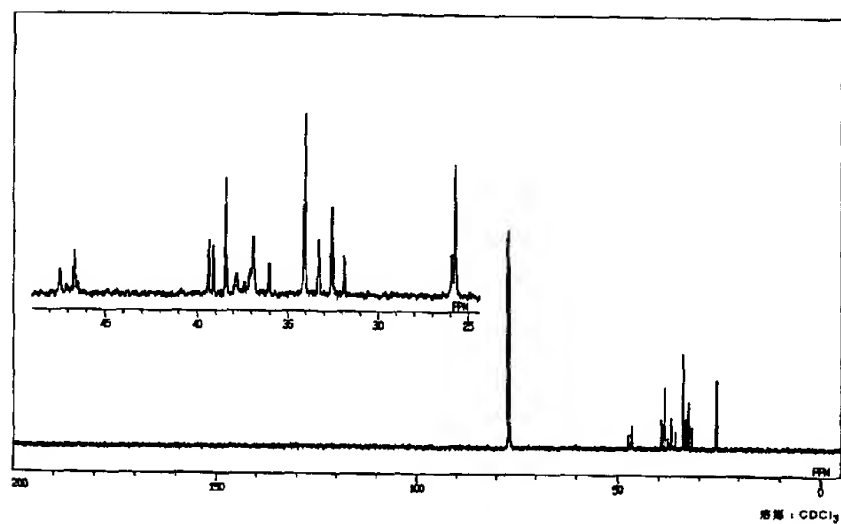
[illegible]

13C NMR spectrum of compound 10. The spectrum shows peaks in the aromatic region (110-140 ppm), a carbonyl region (160-170 ppm), and an aliphatic region (20-40 ppm). The x-axis is labeled from 0 to 200 ppm. The solvent is CDCl₃.

【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

G 0 2 B 1/04

識別記号

F I

G 0 2 B 1/04

(72)発明者 田中 守

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学
株式会社内

(72)発明者 金村 芳信

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学
株式会社内